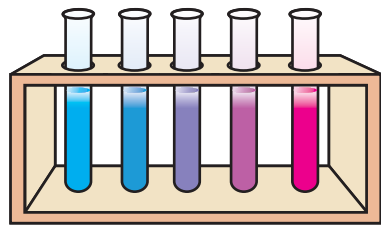
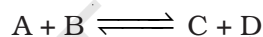
एकक-4

रासायनिक साम्य (विलयन में आयनिक साम्य)

रासायनिक अभिक्रियाओं को उत्क्रमणीय और अनुत्क्रमणीय अभिक्रियाएं नामक दो वर्गों में बाँटा जा सकता है। उत्क्रमणीय अभिक्रियाएं एक समान ताप और दाब पर एक ही पात्र में एक साथ अग्र और पश्चगामी दिशा में बढ़ती हैं, साथ ही उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं में एक ऐसी अवस्था प्राप्त होती है जब अग्रगामी अभिक्रिया की गति पश्चगामी अभिक्रिया की गति के बराबर हो जाती है और ऐसा प्रतीत होता है जैसे अभिक्रिया रुक गई हो। इस अवस्था को **गतिक साम्य** कहते हैं। किसी ताप T पर होने वाली निम्नलिखित सामान्य उत्क्रमणीय अभिक्रिया की ओर ध्यान दें।

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

द्रव्यानुपाती क्रिया नियम के अनुसार अग्र अभिक्रिया की गति, r_1, A और B की सांद्रता के गुणनफल के अनुक्रमानुपाती होगी तथा पश्चगामी अभिक्रिया की गति, r_2, C तथा D की सांद्रता के गुणनफल के अनुक्रमानुपाती होगी।

अतः $r_1 = k_1[A][B]$ तथा $r_2 = k_2[C][D]$

यहाँ k_1 और k_2 क्रमशः अग्र और पश्चगामी अभिक्रिया के वेग स्थिरांक हैं एवं [A], [B], [C] तथा [D] क्रमशः A, B, C और D की सांद्रताएं हैं। साम्यावस्था पर r_1 और r_2 बराबर होंगे।

$$k_1[A][B] = k_2[C][D]$$

$$\Rightarrow \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$K_c = \frac{k_1}{k_2}$ रखने पर हम पाते हैं कि

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

K_c को साम्य स्थिरांक कहते हैं। इसका मान अभिकर्मकों की प्रारंभिक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता और ताप का फलन होता है परंतु यह मान निश्चित ताप पर निश्चित होता है। यदि किसी ताप पर किसी भी अभिक्रियक अथवा अभिकर्मक की सांद्रता में परिवर्तन कर दिया जाए तो साम्यावस्था विचलित हो जाती है और ले शातैलिए के नियमानुसार, अभिक्रिया उस दिशा की ओर अग्रसर होती है जिससे सांद्रता परिवर्तन का प्रतिकार हो और साम्यावस्था यथावत बनी रहे। किसी भी अभिक्रिया में साम्यावस्था को किसी दिखने वाले गुणधर्म (स्थूलदर्शीय गुणधर्म), जैसे विलयन के रंग की तीव्रता इत्यादि से पहचाना जाता है। इस एकक में हम विभिन्न साम्य अभिक्रियाओं की साम्यावस्था के विस्थापन के विषय में पढ़ेंगे।

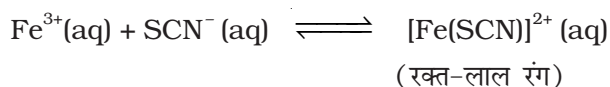
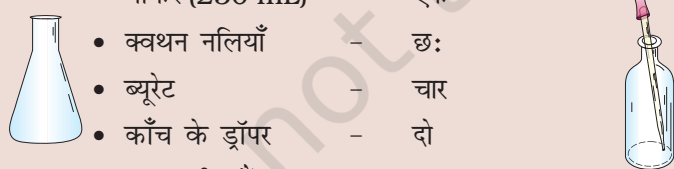
प्रयोग* 4.1

उद्देश्य

फेरिक आयन और थायोसायनेट आयन की अभिक्रिया में इनमें से किसी भी आयन की सांद्रता में परिवर्तन से साम्यवस्था के विस्थापन का अध्ययन।

सिद्धांत

फेरिक क्लोराइड और पोटैशियम थायोसायनेट के मध्य अभिक्रिया का अध्ययन रंग की तीव्रता में परिवर्तन के आधार पर सुविधापूर्वक किया जा सकता है।

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$$

(रक्त-लाल रंग)

उपरोक्त अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक निम्नलिखित प्रकार से लिखा जा सकता है।

$$K \quad \frac{[[Fe(SCN)]^{2+}(aq)]}{[Fe^{3+}(aq)][SCN^{-}(aq)]}$$

यहाँ स्थिर ताप पर K एक साम्य स्थिरांक है। Fe^{3+} अथवा SCN^{-} आयनों में से किसी की भी सांद्रता बढ़ने से $[Fe(SCN)]^{2+}$ आयनों की सांद्रता बढ़ेगी जिससे कि स्थिरांक K का मान स्थिर रहे परिणामस्वरूप इससे साम्यावस्था का विस्थापन अग्र दिशा में होगा। इससे रक्त-लाल रंग, जो कि $[Fe(SCN)]^{2+}$ स्पीशीज़ के कारण होता है, की तीव्रता बढ़ जाएगी।

आवश्यक सामग्री

- बीकर (100 mL) – दो
- बीकर (250 mL) – एक
- क्वथन नलियाँ – छः
- ब्यूरेट – चार
- काँच के ड्रॉपर – दो
- परखनली स्टैंड – एक
- काँच की छड़ – एक

- फेरिक क्लोराइड – 0.1 g
- पोटैशियम थायोसायनेट – 0.1 g

* प्रयोग स्वाभाविक रूप से गुणात्मक है इसलिए मोलर विलयन बनाने पर बल नहीं दिया गया है।

फेरिक क्लोराइड

आपदा चेतावनी

- *त्वचा और आँखों का बचाव करें।*

प्रक्रिया

(i) एक बीकर में 100 mL जल में 0.1 g $FeCl_3$ घोलें और दूसरे बीकर में 100 mL जल में 0.1 g पोटैशियम थायोसायनेट घोलें।

(ii) 20 mL फेरिक क्लोराइड विलयन में 20 mL पोटैशियम थायोसायनेट विलयन मिलाएं। रक्त-लाल रंग का विलयन प्राप्त होगा। इस विलयन को एक ब्यूरेट में भर लें।

(iii) पाँच क्वथन नलियाँ लेकर उन्हें 'क', 'ख', 'ग', 'घ' और 'च' नामांकित करें।

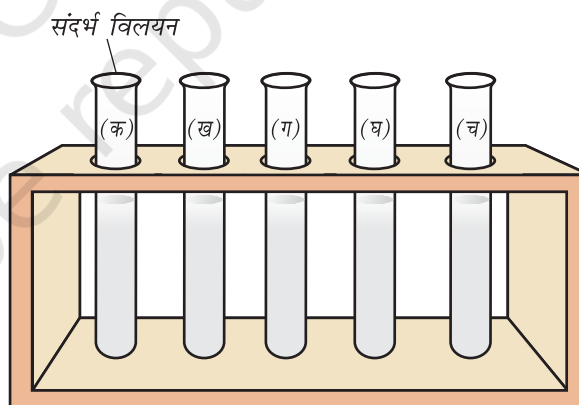
(iv) ब्यूरेट से प्रत्येक क्वथन नली में 2.5 mL रक्त-लाल रंग का विलयन भर लें।

(v) क्वथन नली 'क' में 17.5 mL जल डालें जिससे इसमें विलयन का कुल आयतन 20 mL हो जाए। इसे संदर्भ के लिए रख लें।

(vi) अब तीन ब्यूरेट लेकर उन पर 'क', 'ख' और 'ग' लिखें।

(vii) ब्यूरेट 'क' में फेरिक क्लोराइड विलयन, ब्यूरेट 'ख' में पोटैशियम थायोसायनेट विलयन और ब्यूरेट 'ग' में जल भर लें।

(viii) क्वथन नली 'ख', 'ग', 'घ', एवं 'च' में ब्यूरेट 'क' से क्रमशः 1.0 mL, 2.0 mL, 3.0 mL और 4.0 mL फेरिक क्लोराइड विलयन मिलाएं।

(ix) अब ब्यूरेट 'ग' से क्वथन नलियों 'ख', 'ग', 'घ' एवं 'च' में क्रमशः 16.5 mL, 15.5 mL, 14.5 mL और 13.5 mL जल मिलाएं जिससे प्रत्येक क्वथन नली में विलयन का कुल आयतन 20 mL हो जाए।

चित्र 4.1 *– साम्यावस्था का विस्थापन देखने के लिए प्रयोग की व्यवस्था। प्रत्येक क्वथन नली में 20 mL विलयन है।*

नोट –
- *तनुकरण से विलयन के रंग की तीव्रता अत्यधिक कम हो जाएगी। यह गहरे रक्त लाल रंग का नहीं रहेगा।*
- *प्रत्येक परखनली में विलयन का कुल आयतन 20 mL है।*
- *प्रत्येक परखनली में 2.5 mL साम्यावस्था मिश्रण है।*
- *परखनलियों में $FeCl_3$ की मात्रा 'ख' परखनली से 'च' परखनली की ओर बढ़ रही है।*

(x) प्रत्येक क्वथन नली के विलयन के रंग की तीव्रता की तुलना क्वथन नली 'क' में रखे संदर्भ विलयन से करें।

(xi) चार क्वथन नलियों का दूसरा सेट लेकर उन पर ख′, ग′, घ′ एवं च′ नामांकित करें। क्वथन नलियों में ब्यूरेट 'ख' से क्रमशः 1.0 mL, 2.0 mL, 3.0 mL और 4.0 mL पोटैशियम थायोसायनेट विलयन मिलाने के बाद क्रमशः 16.5 mL, 15.5 mL, 14.5 mL और 13.5 mL जल मिलाकर प्रयोग दोहराएं। दोबारा विलयन के रंग की तीव्रता की तुलना क्वथन नली 'क' में रखे संदर्भ विलयन से करें।

(xii) अपने परिणामों को सारणी 4.1 और 4.2 में सारणीबद्ध करें।

(xiii) आप अपने प्रेक्षणों को पोटैशियम थायोसायनेट और फेरिक क्लोराइड विलयनों की विभिन्न मात्राएं लेकर और संदर्भ विलयन से आवश्यक मिलान करके दोहरा सकते हैं।

सारणी 4.1 – फेरिक आयनों की सांद्रता बढ़ाने से साम्यावस्था में विस्थापन

क्वथन नली	निकाय में लिए गए $FeCl_3$ विलयन की मात्रा mL में	क्वथन नली 'क' के संदर्भ विलयन से मिलान करने पर रंग की तीव्रता में परिवर्तन	साम्यावस्था के विस्थापन की दिशा
क	मिलान करने के लिए संदर्भ विलयन जिसमें 2.5 mL रक्त लाल विलयन + 17.5 mL जल है (20 mL साम्यावस्था मिश्रण)		साम्यावस्था
ख	1.0		
ग	2.0		
घ	3.0		
च	4.0		

सारणी 4.2 – थायोसायनेट आयनों की सांद्रता बढ़ाने से साम्यावस्था में विस्थापन

क्वथन नली	निकाय में लिए गए थायोसायनेट विलयन की मात्रा mL में	क्वथन नली 'क' के संदर्भ विलयन से मिलान करने पर रंग की तीव्रता में परिवर्तन	साम्यावस्था के विस्थापन की दिशा
क	मिलान करने के लिए संदर्भ विलयन जिसमें 2.5 mL रक्त लाल विलयन + 17.5 mL जल है (20 mL साम्यावस्था मिश्रण)		साम्यावस्था
ख′	1.0		
ग′	2.0		
घ′	3.0		
च′	4.0		

सावधानियाँ

(क) फेरिक क्लोराइड और पोटैशियम थायोसायनेट के बहुत तनु विलयन प्रयुक्त करें।

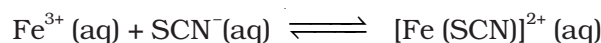
(ख) विलयनों के रंगों की तुलना क्वथन नलियों को पास-पास रख कर करें।

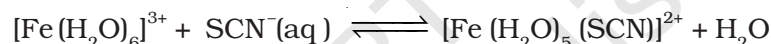
(ग) विलयनों के रंग की जाँच प्रभावी ढंग से करने के लिए रंग परिवर्तन की जाँच विसरित (diffused) प्रकाश में करें।

(घ) एक समान आमाप की क्वथन नलियाँ प्रयुक्त करें।

विवेचनात्मक प्रश्न

(i) समझाइए कि फेरिक और थायोसायनेट आयनों के बीच पुस्तक में लिखी हुई निम्नलिखित रासायनिक समीकरण

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$$

को निम्नलिखित प्रकार से लिखना अधिक उचित क्यों है?

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^{-}(aq) \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(SCN)]^{2+} + H_2O$$

(ii) क्या रंग की तीव्रता का स्थायित्व साम्य की गतिक प्रकृति प्रदर्शित करता है? अपना उत्तर उचित कारणों द्वारा समझाएं।

(iii) साम्य स्थिरांक क्या होता है और यह वेग स्थिरांक से किस प्रकार भिन्न है?

(iv) उपरोक्त प्रयोग को हमेशा तनु विलयनों से करने की सलाह क्यों दी जाती है?

(v) साम्यावस्था पर निकाय में ठोस पोटैशियम क्लोराइड डालने का क्या प्रभाव होगा? अपने उत्तर की पुष्टि प्रयोग द्वारा करें।

(vi) प्रयोग में एक ही आमाप की क्वथन नलियाँ क्यों प्रयोग की जाती हैं?

प्रयोग 4.2

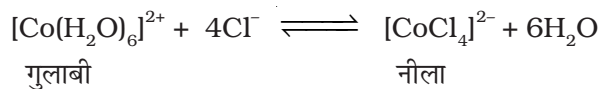
उद्देश्य

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ तथा Cl^- आयनों के मध्य अभिक्रिया में इनमें से किसी भी आयन की सांद्रता में परिवर्तन करने से साम्यावस्था के विस्थापन का अध्ययन।

सिद्धांत

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ तथा Cl^- आयनों के मध्य निम्नलिखित विस्थापन अभिक्रिया होती है।

$$\underset{\text{गुलाबी}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} + 4Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{नीला}}{[CoCl_4]^{2-}} + 6H_2O$$

20/04/2018

यह अभिक्रिया लिगन्ड विस्थापन अभिक्रिया कहलाती है और इसके लिए साम्य स्थिरांक, K, को निम्नलिखित प्रकार से लिखा जा सकता है –

$$K = \frac{[[CoCl_4]^{2-}]}{[[Co(H_2O)_6]^{2+}][Cl^-]^4}$$

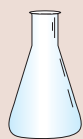
क्योंकि अभिक्रिया जलीय माध्यम में होती है अत: माना जाता है कि जल की सांद्रता लगभग स्थिर रहती है और यह K के मान में समाहित है तथा इसे साम्य स्थिरांक के व्यंजक में अलग से नहीं लिखा जाता।

अब यदि $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ अथवा Cl^- आयन में से किसी की भी सांद्रता बढ़ा दी जाए तो $[CoCl_4]^{2-}$ आयनों की सांद्रता बढ़ जाएगी और इस प्रकार K का मान स्थिर बना रहेगा। दूसरे शब्दों में हम यह कह सकते हैं कि साम्य अग्र दिशा में विस्थापित हो जाएगा। परिणामस्वरूप रंग में तदनुरूप परिवर्तन होगा।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
ऐसीटोन
ऐल्कोहॉल

आपदा चेतावनी

- *ऐसीटोन और ऐल्कोहॉल ज्वलन-शील होते हैं यदि यह उपयोग न हो रहे हों तो बोतलें खुली न छोड़ें।*
- *बोतलों को ज्वाला से दूर रखें।*
- *प्रयोग करने के बाद हाथ धो लें।*
- *सुरक्षा चश्मा पहनें।*

आवश्यक सामग्री

- शंक्वाकार फ्लास्क (100 mL) – एक
- बीकर (100 mL) – तीन
- ब्यूरेट – तीन
- परखनलियाँ – छ:
- परखनली स्टैंड – एक
- काँच की छड़ – एक

- ऐसीटोन/ऐल्कोहॉल – 60 mL
- सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल – 30 mL
- कोबाल्ट क्लोराइड – 0.6000 g

प्रक्रिया

(i) एक शंक्वाकार फ्लास्क में 60 mL ऐसीटोन लेकर उसमें 0.6000 g $CoCl_2$ पूर्णत: घोल लें जिससे नीले रंग का विलयन प्राप्त हो जाएगा।

(ii) पाँच परखनलियाँ लेकर उन पर 'क', 'ख', 'ग', 'घ' तथा 'च' चिह्नित कर लें। 'क' से 'च' तक प्रत्येक परखनली में 3.0 mL कोबाल्ट क्लोराइड विलयन भर लें। अब इनमें क्रमश: 1.0 mL, 0.8 mL, 0.6 mL, 0.4 mL, 0.2 mL ऐसीटोन मिलाएं। परखनली ख से च तक क्रमश: 0.2 mL, 0.4 mL, 0.6mL और 0.8 mL जल मिलाएं, जिससे प्रत्येक परखनली में विलयन का कुल आयतन 4.0 mL रहे।

(iii) जल की मात्रा बढ़ाने पर मिश्रण के रंग में नीले रंग से गुलाबी रंग की ओर क्रमश: होने वाले परिवर्तन की ओर ध्यान दें।

(iv) कोबाल्ट क्लोराइड के ऐसीटोन में बनाए गए विलयन के 10 mL लेकर उसमें 5 mL आसुत जल मिलाएं। गुलाबी रंग का विलयन प्राप्त होगा।

(v) पाँच अलग-अलग परखनलियों में जिन पर 'क′', 'ख′', 'ग′', 'घ′' एवं 'च′' नामांकित हो क्रमश: चरण (iv) का 1.5 mL गुलाबी विलयन भर लें। 'क′'

नोट –
- *प्रयोग के पहले सेट में क्लोरो संकुल की सांद्रता स्थिर है और जल की सांद्रता बदल रही है।*
- *दूसरे सेट में एक्वा संकुल की सांद्रता स्थिर है और क्लोराइड आयनों की सांद्रता बढ़ रही है।*

से 'घ′' तक परखनलियों में क्रमश: 2.0 mL, 1.5 mL, 1.0 mL और 0.5 mL जल मिलाएं और फिर परखनलियों 'क′' से 'च′' तक क्रमश: 0.5 mL, 1.0 mL, 2.0 mL और 2.5 mL सांद्र HCl डालें जिससे प्रत्येक परखनली में विलयन का कुल आयतन 4 mL रहे।

(vi) सांद्र HCl की मात्रा बढ़ने के साथ-साथ गुलाबी विलयन के रंग में क्रमश: हल्के नीले रंग की ओर आने वाले परिवर्तन पर ध्यान दें। अपने प्रेक्षणों को सारणीबद्ध करें (सारणी 4.2 तथा 4.3)।

सारणी 4.3 – जल मिलाने पर साम्यावस्था विस्थापन

क्र. सं.	परखनली	ऐसीटोन का मिलाया गया आयतन mL में	$COCl_2$ का मिलाया गया आयतन mL में	जल का मिलाया गया आयतन mL में	मिश्रण का रंग
1.	क	1.0	3.0	0.0	
2.	ख	0.8	3.0	0.2	
3.	ग	0.6	3.0	0.4	
4.	घ	0.4	3.0	0.6	
5.	च	0.2	3.0	0.8	

सारणी 4.4 – Cl^- आयन मिलाने पर साम्यावस्था विस्थापन

क्र. सं.	परखनली	सांद्र HCl का मिलाया गया आयतन mL में	एक्वा संकुल के विलयन का मिलाया गया आयतन mL में	जल का मिलाया गया आयतन mL में	मिश्रण का रंग
1.	क′	0.5	1.5	2.0	
2.	ख′	1.0	1.5	1.5	
3.	ग′	1.5	1.5	1.0	
4.	घ′	2.0	1.5	0.5	
5.	च′	2.5	1.5	0.0	

सावधानियाँ

(क) प्रयोग 4.1 की सभी सावधानियों का पालन करें।

(ख) प्रयोग के लिए आसुत जल उपयोग में लाएं।

(ग) जल अथवा विलयनों को मिलाने के लिए ब्यूरेट अथवा अंशांकित पिपेट प्रयुक्त करें।

विवेचनात्मक प्रश्न

(i) साम्यावस्था पर अभिक्रिया मिश्रण का ताप बढ़ाने का क्या प्रभाव होगा?

(ii) क्या सांद्र HCl के स्थान पर सोडियम क्लोराइड का विलयन ले सकते हैं? अपने उत्तर की पुष्टि प्रयोग द्वारा करें।

(iii) प्रत्येक परखनली में विलयन का कुल आयतन समान क्यों रखना चाहिए।